

Н. В. ОСЕТРОВА

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНА В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Хорошая растворимость комплексных солей состава $[MeEn_m^*]X_n$, большая прочность комплексов и устойчивость их водных растворов, а также отсутствие токсических свойств определяют интерес к этилендиаминным электролитам.

Проведенные нами исследования [1—5], посвященные изучению электрохимических характеристик и качества электролитических осадков при электроосаждении из водных растворов некоторых этилендиаминных комплексов, позволяют судить о целесообразности применения этилендиамина для гальванического осаждения ряда металлов. Поскольку в этих исследованиях ставился вопрос о практических возможностях осуществления процессов, были выбраны такие металлы, этилендиаминные комплексы которых получают непосредственно при взаимодействии водных растворов их простых солей с этилендиамином. По этому признаку были выбраны медь, цинк, кадмий, никель и кобальт. Железо, серебро и хром также образуют комплексы с этилендиамином, но приготовление их электролитов много сложнее.

Во всех пяти исследованных электролитах первоначально было определено, при каких анионах простых солей обеспечивается достаточно хорошая в масштабах гальванотехники растворимость (более, чем 1-н.), поскольку количественные данные по растворимостям комплексных аминатов с разными анионами отсутствуют. Было найдено, что хлористые соли всех металлов отвечают требованию достаточной растворимости, тогда как серноокислые и фторборатные аминаты цинка, кадмия, никеля и кобальта значительно менее растворимы. Медные соли остаются высокорастворимыми (3—4-н.) при всех анионах.

Для всех металлов в их однонормальных растворах при разных анионах, если позволяла растворимость, и при разном избытке этилендиамина были получены основные характеристики процессов электроосаждения.

Электроосаждение меди из этилендиаминных элект-

* En — этилендиамин ($NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$).

ролитов происходит с высоким выходом по току (90—98%), который заметно повышается при повышении плотности тока.

Допустимая плотность тока в медных этилендиаминовых электролитах, при которой можно осаждать гладкие без дендритов осадки, составляет при комнатной температуре 2—4 а/дм². Контактное вытеснение меди железом из этилендиаминовых электролитов отсутствует, что создает предпосылки для непосредственного меднения железа. Осадки по внешнему виду могут меняться, в зависимости от режима процесса и состава электролитов, от матовых до зеркально блестящих. Образование блестящих осадков связано с пассивированием электродной поверхности, а пассивирование обусловливается поверхностно активными свойствами этилендиамина, способного адсорбироваться на поверхности катода, создавая пассивную пленку [4]. Этим может быть объяснено повышение степени блеска при повышении концентрации свободного этилендиамина при всех составах электролитов. Изменение степени блеска при изменении плотности тока объясняется тем, что явления адсорбции связаны с электростатическим взаимодействием частиц. При изменении плотности тока и, вследствие этого, потенциала катода взаимодействие частиц может ослабляться либо усиливаться в зависимости от значения потенциала нулевого заряда.

Все медные покрытия, полученные из хлористых, сернокислых и фторборатных электролитов, содержащих избыток этилендиамина и имеющих $pH > 11$, при обычных значениях плотности тока (1—4 а/дм²) были блестящими. При той же концентрации этилендиамина, но при снижении pH в растворах (введение кислоты) на катоде осаждаются матовые осадки. Объяснение этому явлению было найдено в изменении электрической природы частиц, в переходе молекулярного этилендиамина в катионы EnH^+ и EnH_2^{2+} .

Основные физико-механические свойства покрытий — внутреннее напряжения в них и прочность сцепления с основой — могут быть выявлены при изгибе катода с достаточно толстым покрытием. Удовлетворительное качество медных покрытий из этилендиаминовых электролитов, не разрушающихся и не отслаивающихся при изгибе, не могло быть достигнуто осаждением из электролитов с высокими значениями pH при всех составах и режимах, при которых осаждаются блестящие покрытия. Блеск осадков во всех случаях сопутствовал повышенным внутренним напряжениям, приводящим к разрушению покрытия при изгибе (внутренние напряжения, определяемые при осаждении на гибкий катод, были напряжениями сжатия). Другой причиной нарушения целостности покрытия при изгибе было слабое сцепление с железной основой вследствие ее пассивирования в присутствии этилендиамина.

Нами были найдены условия, которые позволяли получать на железе доброкачественные матовые осадки толщиной 20—30 мк, не разрушающиеся при многократном изгибе. Таким условием оказался перевод свободного, по отношению к образованию комплексного иона, этилендиамина в его соль, дающую катионы EnH^+ и EnH_2^{2+} , добавлением кислоты до pH в пределах 7,3—7,8. При этом устраняется адсорбция этилендиамина на железе, которая, по-видимому, является причиной плохого сцепления покрытия с основой.

Перевод в соль свободного этилендиамина в хлористых растворах или в сернокислых, содержащих хлор-ион в очень малой концентрации (от 0,2 г/л), не устраняет плохого сцепления. Присутствие хлор-иона способствует большей адсорбции этилендиамина и его производных на железе, поэтому он является наиболее вредной примесью в ваннах этого типа [4]. Нейтрализовать его вредное действие можно при помощи добавления в электролит 0,1—0,2 г/л PbO . В состав предложенного электролита входят: 0,3—0,5-м. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 2—2,5-м. En , H_2SO_4 до pH в пределах 7,3—7,8 и 0,1—0,2 г/л PbO .

Высокая катодная поляризация в этом электролите (600—800 мВ при $D_k = 2 \text{ а/дм}^2$) обеспечивает хорошую рассеивающую способность, значительно лучшую, чем в сернокислых электролитах меднения и лишь немного уступающую рассеивающей способности в цианистых растворах. Следует еще раз подчеркнуть отличие сернокислых этилендиаминовых электролитов от хлористых: природа аниона определяет хорошее сцепление в сернокислых растворах и лучшую рассеивающую способность; в хлористых растворах величина катодной поляризации в несколько раз меньше, а значения выходов по току одинаковые.

Проверка предложенного электролита при покрытии серии производственных деталей в гальваническом цехе дала положительные результаты. Омедненные в этом электролите детали хромировались и полировались (по меди и по хрому). Прочность сцепления при этом не нарушалась. К преимуществам процесса относится также простота приготовления электролита (смешивание водных растворов компонентов) и несложность его контроля — в основном корректировка по pH.

Таким образом, этилендиаминовые электролиты меднения имеют преимущества перед применяемыми цианистыми и кислыми. После полной проверки электролита в производственных условиях промышленные предприятия могут ставить вопрос о снабжении их этилендиамином.

Были проверены также возможности осуществления цинкования и кадмирования из этилендиаминовых электролитов составов 0,5-м. $[MeEn_3]$ и 0,5—1,0-м. En с различными

значениями pH. Результаты показали, что хотя из этих электролитов возможно при некоторых условиях получать доброкачественные покрытия, пока нет основания рекомендовать их для замены применяющихся кислых и цианистых, потому что они имеют плохую (почти такую же, как в простых кислых электролитах) рассеивающую способность.

Электродные процессы при осаждении никеля и кобальта из этилендиаминовых электролитов имеют много интересных в теоретическом отношении особенностей. Но практически процессы длительного осаждения доброкачественных покрытий оказались неосуществимыми из-за нестабильности растворов. Причина нестабильности связана с электрохимическим поведением этилендиамина на никелевых кобальтовых анодах, которые каталитически ускоряют его окисление. В то же время замена растворимых никелевых и кобальтовых анодов другими пока не привела к решению вопроса; ввиду тесной взаимосвязи катодного и анодного процессов такая замена ухудшает структуру катодного осадка. Очень высокие допустимые плотности тока ($10-20 \text{ а/дм}^2$) и блеск осадков в свежеприготовленных этилендиаминовых электролитах никелирования и кобальтирования делают заманчивыми разработку стабильных электролитов. Ключ к решению этой задачи лежит, вероятно, в изучении деталей анодного процесса.

Таким образом, этилендиаминовые электролиты никелирования и кобальтирования требуют дальнейшего изучения.

Резюмируя полученный материал о возможностях использования этилендиамина для электролитов гальванических ванн, можно сказать, что уже сейчас целесообразно его применение в меднении. При замене сернокислых медных электролитов этилендиаминовыми получается более равномерное покрытие, оказывается возможным непосредственное меднение железа. Этилендиаминовые электролиты для меднения также могут заменять и цианистые, имея преимущества не ядовитых, более стабильных и более производительных.

Применение этилендиамина при процессах электроосаждения других металлов пока нецелесообразно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Осетрова, П. С. Титов, НДВШ, Химия и хим. технол., № 4, 782, 1958.
2. Н. В. Осетрова, П. С. Титов, НДВШ, Химия и хим. технол., № 1, 193, 1959.
3. Н. В. Осетрова, П. С. Титов, НДВШ, Химия и хим. технол., № 3, 1959.
4. Н. В. Осетрова, П. С. Титов, Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 1, 1960.
5. Н. В. Осетрова. Авт. свид. на «Электролит бесцианистого меднения», № 621827 от 12/IV 1958 г.